

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

2/7/4

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002271227

WPI Acc No: 1979-70437B/ 197939

Fluorine contg. cation exchange membrane - used e.g. for alkali chloride electrolysis, comprises bridged copolymer of an iodine contg. vinyl ether, a fluorinated olefin and monomer

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-----------|------|------|-------------|------|------|------|
|-----------|------|------|-------------|------|------|------|

| | | | | | | |
|-------------|---|----------|--|--|--------|---|
| JP 54052690 | A | 19790425 | | | 197939 | B |
|-------------|---|----------|--|--|--------|---|

| | | | | | | |
|-------------|---|----------|--|--|--------|--|
| JP 85026145 | B | 19850621 | | | 198529 | |
|-------------|---|----------|--|--|--------|--|

Priority Applications (No Type Date): JP 77118597 A 19771004

Abstract (Basic): JP 54052690 A

Fluorine-contg. cation exchange membrane with good electrochemical and mechanical props. comprises a bridged copolymer of 0.1-10 mole% of an I-cont. vinyl ether of the formula $I(CF_2)_pO(CF_2CF_2O)_q(CF(CF_3)CF_2O)_rCF=CF_2$ (where p is 2-9, q is 0-5, and r is 0-5), a fluorinated olefin of the formula $CF_2=CZZ'$ (where Z and Z' are F, Cl, H, or $-CF_3$), and a fluorine-contg. monomer with ion exchange groups or functional groups convertible into ion exchange groups of the formula $CF_2=CX(O CF_2CFY)-(O)_m(CFY')_nA$ (where X is F or $-CF_3$, Y and Y1 are F or a 1-10C perfluoroalkyl group, A is an ion exchange grp, e.g., $-SO_3H$, $-COOH$, $-PO_2H_2$, $-\phi OH$ (ϕ is allyl group), $-C(CF_3)_2OH$, or group convertible into these ion exchange groups, I is 0-3, m is 0 or 1, and n is 0-12).

The fluorine-contg. cation exchange membrane has good electrochemical and mechanical props. as well as high dimensional stability, and can be used as a diaphragm not only for alkali chloride electrolysis but also for electrolytic reduction, fuel cell, or diffusion dialysis.

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—52690

⑬Int. Cl.²

識別記号

⑭日本分類

庁内整理番号

⑮公開 昭和54年(1979)4月25日

C 08 J 5/22 //

1 0 3

13(9) F 131

7415—4 F

C 08 F 214/18

26(3) C 12

7019—4 J

発明の数 1

C 08 F 216/14

26(3) C 132

7019—4 J

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭改良された含フッ素陽イオン交換膜

横浜市神奈川区栗田谷62

⑯特 願 昭52—118597

⑰発 明 者 菅家良雄

横浜市南区榎町2の78の1

⑱出 願 昭52(1977)10月4日

⑲出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1

⑳発 明 者 浅輪達郎

番2号

横浜市港北区日吉本町472

同

三宅晴久

㉑代 理 人 弁理士 内田明

外1名

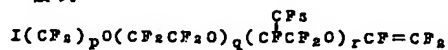
明 細 書

1. 発明の名称

改良された含フッ素陽イオン交換膜

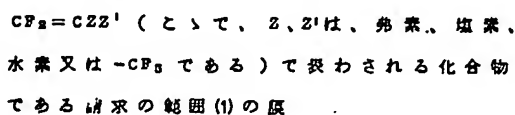
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

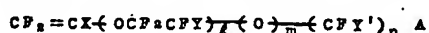


(ここで、pは、2～9、qは、0～5、rは0～5である)で表わされるヨード含有ビニルエーテル(Ⅰ)と、弗素化オレフィン(Ⅱ)と、イオン交換基又は該基に転換しうる官能基を有する含フッ素モノマー(Ⅲ)との共重合体からなる架橋された含フッ素陽イオン交換膜

(2) 弗素化オレフィン(Ⅱ)が、一般式



(3) イオン交換基又は該基に転換しうる基を有する含フッ素モノマー(Ⅲ)が、一般式、



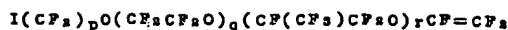
(ここで、Xは、弗素又は-CF₃であり、Y、Y'は、弗素又は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であり、また、Aは、次のイオン交換基、-SO₃H、-COOH、-PO₃H₂、-OH(φはアリール基)、-C(CF₃)₂OH又はこれらのイオン交換基に転換しうる基である。そして、fは、0～3、gは、0又は1、hは、0～12である)で表わされる化合物である請求の範囲(1)の膜

(4) 共重合体中における、ヨード含有ビニルエーテル(Ⅰ)の含有量が0.1～10モル%である請求の範囲(1)、(2)又は(3)の膜

(5) 共重合体中における、イオン交換基又は該基に転換しうる基を有する含フッ素モノマー(Ⅲ)の含有量が、1～50モル%である請求の範囲(1)、(2)、(3)又は(4)の膜

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電気化学的性質とともに、特に機械的性質が改良された含弗素イオン交換膜に関するものであり、更に詳しくは一般式



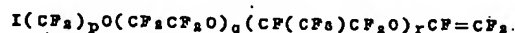
(p は2~9、 q は0~5、 r は0~5)で表わされるヨード含有ビニルエーテル(I)と、弗素化オレフィン(II)と、イオン交換基或いはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含弗素モノマー(III)との共重合体からなる架橋された構造を有することを特徴とする含弗素イオン交換膜に関するものである。

従来、例えば特公昭48-20788号公報或いは特公昭48-41942号公報に見られるように、四弗化エチレンとスルホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなるイオン交換膜としての応用が提案されている。然るにこれらのパーフルオロビニルエーテルと四弗化エチレンの共重合体からなる陽イオン交換膜を例えばアルカリ電解の隔膜として使用した場合、電気化学的性能はそれなりの比較的優れた性能を示すものの、長期の運転においては大きな寸法変化やしわの発生が起ることが認められ、このため結局

においては、かかる陽イオン交換膜の使用壽命を短縮せしめる原因となっていた。

本発明者は、上記のようなパーフルオロビニルエーテルと四フッ化エチレンの共重合体からなる陽イオン交換膜について、その電気化学的性能を低下せしめることなく、上記使用中における寸法変化やしわの発生を抑制すべく種々検討の結果、上記するような特定の単量体組成からなる共重合体から得られる架橋構造を有する陽イオン交換膜により、上記目的が良好に達成されることが見い出された。

本発明において、使用される一般式、

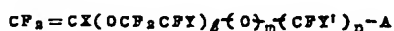


(ここで、 p 、 q 、 r は、上記と同じであるが、特に p は、2~5、 q は、0~3、 r は、0~3が好ましい)を有するヨード含有ビニルエーテル(I)は、上記本発明の目的達成に与つて不可欠であり、ヨード含有化合物でも上記構造を有さないものは、上記機械的性質が改良達成されないばかりでなく、電気化学的性能の劣化をも

招く。かかる本発明で使用されるヨード含有ビニルエーテル(I)は、既知の種々の方法で製造されうるが、例えば、特公昭45-8205号公報記載の方法により製造される。

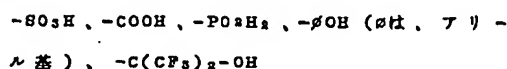
本発明で使用される弗素化オレフィン(II)は、好ましくは次の一般式 $CF_2=CZ_2'$ (ここで Z 、 Z' は弗素、塩素、水素又は CF_3 である)で表わされ、その代表例としては、四弗化エチレン、三弗化塩化エチレン、六弗化プロピレン、三弗化エチレン、弗化ビニリデン、弗化ビニルなどが挙げられる。なかでもパーフルオロ化合物が好ましく、特に四弗化エチレンが好適である。

更に、本発明で使用されるイオン交換基或いはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含弗素モノマー(III)は、好ましくは次の一般式で表わされる。



ここで m は、0~3、 n は、0~1、 A は0~12であり X は弗素又は CF_3 であり、 Y 、 Y' は弗素或いは炭素数1~10のパーフルオアル

キル基である。また、 A は、下記のイオン交換基、



又はこれらのイオン交換基に転換しうる官能基、例えば $-SO_3F$ 、 $-SO_3Cl$ 、 $-CN$ 、 $-COF$ 、 $-COOR$ (R は1~10のアルキル基)、 $-COOM$ (M はアルカリ金属又は第四級アンモニウム塩)等である。これらの含弗素モノマー(III)は、既知の任意の方法、例えば、米国特許第3282875号明細書、特公昭45-22327号明細書に記載される方法で製造されうる。

本発明における、上記ヨードを含有するビニルエーテル(I)と、弗素化オレフィン(II)と、イオン交換基或いはイオン交換基に転換しうる基を有する含弗素モノマー(III)との共重合体は、例えば、不活性有機溶媒又は水性媒体を使用し或いは使用せずに、パーオキシ化合物、フッ化合物、紫外線、電離性放射線の如き重合開始剤の作用の下に周知乃至公知の重合手段によ

つて得られる。共重合体中のヨードを含有するビニルエーテル(1)の含有量は、好ましくは、0.1~10モル%, 特には0.5~5モル%が好ましい。また、イオン交換基或いはイオン交換基に転換しうる基を有する含弗素モノマー(II)の共重合体中の含有量は膜のイオン交換容量とも関係するが、好ましくは1~50モル%, 特には5~25モル%の範囲で選ぶのが好ましい。

上記の共重合体は、架橋が行なわれるが、通常架橋の前に好ましくは膜成型される。膜成型の手段は既知の任意の手段例えば、プレス成型、ロール成型、押し出し成型、溶液流延法、ディスパージョン成型又は粉末成型などにより行なわれる。かくして成型された膜は厚さが好ましくは、20~1,000ミクロン、更には50~500ミクロンにせしめ、また透水量は水柱1m(60°C、PH10の4NのNaCl水溶液中)で、100ml/時間/m²以下、特には10ml/時間/m²以下にせしめるのが好ましい。また、陽イオン交換膜の交換容量は、上記含弗素モノ

特開昭54-52690(3)
マー(II)の含有量によつて変えうるが、特に塩化アルカリ電解用の隔膜として使用する場合は、0.5~2.5ミリ当量/グラム乾燥樹脂、特には0.7~2.0ミリ当量/グラム乾燥樹脂にせしめるのが好ましい。

かかる成膜後に引き続いて共重合体は成膜されるか、本発明の共重合体の架橋は、熱、紫外線、放射線の照射等の通常の線状重合体の架橋に使用される公知乃至周知の手段で実施できる。例えば、約250°Cに加熱しながら発生するヨードを減圧下に除去して架橋を行なわしめるなどの方法が採用される。

上記成膜又は架橋工程に相前後して、好ましくは上記両工程に続いて、重合体がイオン交換基そのものではなく、該基に転換しうる官能基の割合には、それに応じた加水分解又は中和反応処理によりこれらの官能基はイオン交換基に転換される。

本発明の含弗素共重合体からなる陽イオン交換膜は、上記したように優れた電気的性質及び

機械的性質の両面で優れた性能を有するため種々の分野で広範囲に使用されうる。

例えば、電解還元、燃料電池又は拡散透析の隔膜として特に耐食性が要求される分野で有利に使用される。なかでも、上記のように塩化アルカリの二室型隔膜電解用の隔膜として使用する場合には、優れた性能が発揮される。

本発明の含弗素陽イオン交換膜を使用して塩化アルカリの電解を行ない、水酸化アルカリを製造する手段としては、既知のいずれの方式を採用できる。例えば、電解電圧及び電流密度は、それぞれ好ましくは2.3~5.5ボルト、5~100A/dm²が採用できる。電解に使用される陽極は、例えば黒鉛又はチタン母体に白金族金属の化合物を被覆した寸法安定性を有する耐食性電極を使用することができる。

かくして、例えば本発明の陽イオン交換膜にて、陽極と陰極とを区画して陽極室と陰極室とを構成し、陽極室に塩化アルカリ水溶液を供給して電解し、陰極室から水酸化アルカリを得る所謂二室型槽の場合でも、2規定以上の濃度の

塩化ナトリウム水溶液を原料にして、40~100°C好ましくは50~90°C、5~50A/dm²の電流密度で電解することにより、40%以上の高濃度の水酸化ナトリウムが低電解電圧、高電流効率で、しかも膜の劣化を起すことなく、長期にわたつて寸法安定性をもつて製造できる。

以下に、本発明を更に具体的に示すために実施例を挙げるが、本発明は、上記の記載及び下記の実施例に限定されないことはもちろんである。

なお、以下の実施例における含フッ素陽イオン交換樹脂膜の交換容量は次のようにして求めた。即ち、H型の陽イオン交換樹脂膜を、1NのHCl中で60°C、5時間放置し完全にH型に転換し、HClが残存しないように水で充分洗浄した。その被膜H型の0.5gの膜を0.1NのNaOH 25mlに加えてなる溶液中に浸漬し、完全にNa+型に転換した。次いで膜を取り出して溶液中のNaOHの量を0.1Nの塩酸で逆滴定する

ことにより求めた。

実施例 - 1

200 ml のステンレス製反応容器に 3.75 g の $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ と 6.3 g の $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、3.15 g のトリクロロトリフルオロエタン及び 140 mg のアゾビスイソブチロニトリルを仕込む。液体窒素で充分脱気した後、反応器を 70°C とする。次いで四弗化エチレンを 1.05 Kg/cm² 迄仕込んで反応を行なわしめる。20 時間後に 6.2 g の白色共重合体を得た。該共重合体中の $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ の含量は物質収支から 2.6 モル% であった。該共重合体を 200°C でプレス成形し、厚さ 200 μ のフィルムとした後該フィルムを 250°C に保持し減圧下に発生するヨードを除去しながら 6 時間保持し架橋を進行させた。該フィルムを加水分解することにより官能基容量 0.79 ミリ当量/g 乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。

該イオン交換膜を用いて次の如き条件で食塩電解を行なった。陽極に Rh-Ti を陰極にはステ

ンレスを用いて二室型電解槽（室間距離 2.2 cm、膜有効面積 25 cm²）を組み立てた。陽極室には、4 N の NaCl 水溶液を 150 cc/時、陰極室にはそこから得られる NaOH の濃度が、8 N になるように所定量の水をそれぞれ供給しながら、電流密度 2.0 A/dm²、液温 85°C にて電解を行なった。その結果 8 N の NaOH を製造する場合、70 % の電流効率で与えた。3 ヶ月間電解を続行した後、該イオン膜は 0.7 % の寸法変化であり、しわの発生は少なかった。

一方、四弗化エチレンと $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ のみを共重合させて得た官能基容量 0.78 ミリ当量/g のイオン交換膜は同条件の電解において 3 ヶ月後 4.5 % の寸法変化を示し多くのしわを発生した。

200 ml のステンレス製反応容器に 3.90 g の $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ と 5.3 g の $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 及び 20 mg のアゾビスイソブチロニトリルを仕込む。液体窒素で充分脱気した後反応器を 70°C とする。次いで四弗化エチレンを 1.95 Kg/cm² 迄仕込んで反応を行なわしめる。反応中は系内に四弗化エチレンを導入しつつ圧力を 1.95 Kg/cm² に保持した。5 時間後に 6.9 g の共重合体を得た。 $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ の含量は物質収支から 2.2 モル% であった。

該共重合体を 200°C でプレス成形し厚さ 200 μ のフィルムとした後、該フィルムを 250°C に保持し、減圧下に発生するヨードを除去しながら 6 時間保持し架橋を進行させた。該フィルムを加水分解することにより官能基容量 1.45 ミリ当量/g のイオン交換膜を得た。該イオン膜を使用して、実施例 - 1 と同様にして食塩の電解を行なった。その結果 14 N の NaOH を 93 % の電流効率で与えた。3 ヶ月間電解を続行した後、該イオン膜の寸法変化は 0.8 % であり、しわの発生は少なかった。

一方、四弗化エチレンと $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ のみを共重合させて得た官能基容量 1.45 ミリ当量/g のイオン交換膜は同条件の電解におい

て 3 ヶ月後 4.0 % の寸法変化を示し、しわを発生した。

実施例 - 2

200 ml のステンレス製反応容器に 3.90 g の $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ と 5.3 g の $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 及び 20 mg のアゾビスイソブチロニトリルを仕込む。液体窒素で充分脱気した後反応器を 70°C とする。次いで四弗化エチレンを 1.95 Kg/cm² 迄仕込んで反応を行なわしめる。反応中は系内に四弗化エチレンを導入しつつ圧力を 1.95 Kg/cm² に保持した。5 時間後に 6.9 g の共重合体を得た。 $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ の含量は物質収支から 2.2 モル% であった。

実施例 - 3

実施例 - 2 と同様の重合条件により四弗化エチレンと $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ 及び $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ とを共重合させ、しかる後に架橋させることにより $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 含量 2.9 モル% で官能基容量 1.29 ミリ当量/g 乾燥樹脂のイオン交換膜を得た。該イオン膜を使用して、実施例 1 と同様にして電解した場合、14 N の NaOH を 92 % の電流効率で与え 3 ヶ月の寸法変化は 0.7 % であり、しわの発生は少なかった。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮

2/7/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003195469

WPI Acc No: 1981-56022D/ 198131

**Iodine-and fluorine -contg. polymer prodn. - by reacting a
fluorine-contg. polymer with iodine and/or iodine cpd.**

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 56072002 | A | 19810616 | JP 79147770 | A | 19791116 | 198131 B |
| JP 87003161 | B | 19870123 | | | 198707 | |

Priority Applications (No Type Date): JP 79147770 A 19791116

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 56072002 A 5

Abstract (Basic): JP 56072002 A

F-contg. polymer contg. -CF₂I gp. and/or :CFI gp. is produced by allowing (1) the F-contg. polymer contg. -CF₂CO₂H and/or :CFCO₂ gp. as functional gp. to react with (2) I₂ and/or I-contg. cpd.

(1) is pref. of formula (I) (where p is 0-5; q is 1-10; molar ratio of x/y is 5/95-30/70). (1) is swollen in solvent (pref. 1,1,2-trifluoro- 1,2,2-trichloroethane) in an amt. of 10-20 g per 1 g of (1) and allowed to react with (2) in the presence of peroxide (e.g. benzoyl peroxide) at 80-150 (100-130) deg.C for 2-6 hrs. The amt. of the peroxide used is 0.1-3 moles to 1 mole of -CF₂CO₂H or :CFCO₂H gp. of (1). The amt. of (2) used is 0.5-3 times in moles w.r.t. the peroxide used.

The target polymer is produced smoothly and profitably. When an ion exchange gp. such as sulphonic acid gp. or phosphoric acid gp. is introduced into the prod., ion exchange resin or ion exchange membrane is obtd. It is used also as the crosslinking agent for F-type elastomer.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—72002

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 8/20

識別記号

庁内整理番号
6946—4 J

⑭ 公開 昭和56年(1981) 6月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 沃素を有する含フッ素重合体の製造方法

—12— 3

⑯ 特 願 昭54—147770

⑰ 出 願 昭54(1979)11月16日

⑱ 発 明 者 加藤正雄
横浜市港北区大豆戸町803—2

⑲ 発 明 者 秋山勝幸
千葉県印旛郡四街道町千代田 2

⑳ 発 明 者 山辺正顕

町田市南つくし野 2—3—13

㉑ 出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1
番 2 号

㉒ 代 理 人 弁理士 内田明 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

沃素を有する含フッ素重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 官能基として $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 基及び／又は

$>\text{CFCO}_2\text{H}$ 基を有する第一の含フッ素重合体と沃素及び／又は沃素含有化合物とを反応せしめて $-\text{CF}_2\text{I}$ 基及び／又は $>\text{CFI}$ 基を有する第二の含フッ素重合体を生成せしめることを特徴とする沃素を有する含フッ素重合体の製造方法。

2. 第一の含フッ素重合体がパーフルオロカーボン系である特許請求の範囲第 1 項記載の製造方法。

3. 第一の含フッ素重合体を溶媒中で膨潤させ、パーオキシドの存在下に沃素と反応させる特許請求の範囲第 1 項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、官能基として $-\text{CF}_2\text{I}$ 基及び／又は

$>\text{CFI}$ 基を有する含フッ素重合体の製造方法に関する。

化学結合した沃素原子を分子中に有する含フッ素重合体（以下、単に沃素を有する含フッ素重合体と呼ぶ）は、該沃素原子の反応性を利用して種々の用途が考えられる。例えば、含フッ素高分子膜中の $-\text{CF}_2\text{I}$ 基を $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 等のグリニヤール試薬と反応させ $-\text{CF}_2\text{MgBr}$ 基としたのち、スルホニルクロリドと反応させ $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ とし、加水分解によりスルホン酸基に変換する方法が提案されている。更に、 $-\text{CF}_2\text{I}$ 基を含有するパーフルオロ重合体をラジカル開始剤存在下、テトラエチルビロホスファイトと反応させ、ついで酸化、加水分解することにより、ホスホン酸基

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CF}_2\text{P}(\text{OH})_2 \end{array}$$

基を有する重合体を得ることが出来ると提案されている。さらには、特開昭 53—86788 号公報には沃素含有フッ素系ポリマーのラジカル架橋の例が記載されている。

本発明者は、沃素を有する含フッ素重合体の

(2).

円滑有利な製造手段を提供すべく、種々の研究、検討を重ねた結果、特定カルボン酸基を有する含フッ素重合体に沃素などを反応させることにより、前記目的が有利に達成され得ることを見出した。即ち、 $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 基などを有する含フッ素重合体を、好適には溶媒にて膨潤状態にしてパーオキサイドなどラジカル開始剤の存在下に沃素などと反応せしめることにより、 $-\text{CF}_2\text{I}$ 基などを有する含フッ素重合体が円滑有利に得られる。

かくして、本発明は、官能基として $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 基及び／又は $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 基を有する第一の^含フッ素重合体と沃素及び／又は沃素含有化合物とを反応せしめて $-\text{CF}_2\text{I}$ 基及び／又は $-\text{CF}_2\text{I}$ 基を有する第二の含フッ素重合体を生成せしめることを特徴とする沃素を有する含フッ素重合体の製造方法を新規に提供するものである。

第一の含フッ素重合体と沃素又は沃素含有化合物とを反応させる方法は、特に限定されず公知乃至周知の方法などが適宜採用され得る。例

(3)

素又は沃素含有化合物との反応は、反応方法や原料の種類などに応じて各種反応条件あるいは操作が選定されて実施され得る。一般に熱のみを用いる場合には、 200°C 以上、好ましくは 250°C 以上で第一の含フッ素重合体が分解しない温度範囲内で実施される。光を用いる場合は紫外線が好ましいが、必ずしも紫外線である必要はなく、増感剤を共存させて可視光を用いても良い。この場合の光増感剤は従来より公知乃至周知のものが何ら制限なく、その目的によつて適宜選択して用いられる。電離性放射線は α 、 β 、 γ 、 X 線が用いられ、照射線量としては $0.1 \sim 30 \text{ Mrad}$ の範囲で最適の線量が選定されるが、第一又は第二の含フッ素重合体の分解あるいは機械的強度の低下を招かない範囲で実施しなければならない。また、本発明の好^適な実施態様におけるラジカル開始剤は、従来より公知乃至周知の有機系、無機系のものが制限なく用いられ、有機系のものとしては炭化水素系、含フッ素系、パーフルオロ系のものなどが

(5)

えば、熱、光、電離性放射線、ラジカル開始剤その他の触媒の存在下に、第一の含フッ素重合体と沃素又は沃素含有化合物とを、適当な溶媒の存在下又は不存在下に反応せしめれば良い。具体的には、元素状沃素の蒸気の存在下において紫外線を照射する方法、加熱する方法、電離性放射線を照射する方法；元素状沃素とラジカル開始剤の存在下に加熱する方法；元素状沃素を有機溶媒に溶解して加熱する方法；光増感剤を共存させて可視光、紫外線を照射する方法；更にはラジカル開始剤の存在下に加熱し同時に紫外線を照射する方法など二種以上併用する方法などが例示され得る。

本発明においては、沃素蒸気を接触させることによつて容易に反応を実施可能であるが、勿論溶液状で沃素との反応を行なうこともできる。また、沃素含有化合物を用いる場合には、該沃素含有化合物を溶解し得る溶媒中で反応させるのが好適である。

而して、一般には第一の含フッ素重合体と沃

(4)

適宜選択され得るが、分解の半減期が 40°C 以上で10時間以上のものが選定される。具体的には、ベンゾイルパーオキシド、*p*-ニトロベンゾイルパーオキシド、*m*-クロロベンゾイルパーオキシド、第3級ブチルパーオキシイソプロピルカーボナート(BPIC)、パーフルオロベンゾイルパーオキシドなどが例示され得る。

本発明において、好適には沃素が用いられ、該沃素は元素状、ガス状、溶液状、固体状のものいづれでもよく、溶液状の場合の濃度は特に限定的ではないが通常は 0.001 重量％～飽和溶液まで用いられる。溶液状のときに用いられる溶媒としては、一つには沃素を溶解するのであること及び第一の含フッ素重合体への反応の程度を制御する目的とで選定される。例えば、第一の含フッ素重合体の表層部近傍のみを反応させるなどの場合は、該第一の含フッ素重合体に親和性のよくない溶媒を用いて表層部のみ反応せしめるようにし、また内部まで均一に反応を進行させる場合は、第一の含フッ素重合

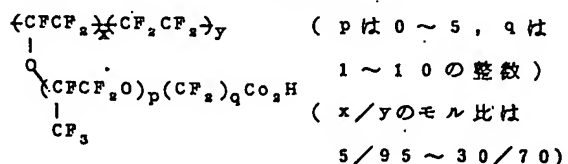
(6)

親和性が高く、十分に膨潤させ得る溶媒を用いるのが望ましい。また、沃素含有化合物としては無機、有機の沃素の塩が用いられる。無機の沃素塩としては陽イオンがアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属の沃素塩、錯塩など特に制限はない。有機の沃素塩としては、陽イオンが一級、二級、三級アミン類、第四級アンモニウム塩基、アルソニウム塩基、ホスホニウム塩基、スルホニウム塩基などいわゆるオニウム塩基類を結合した有機物が用いられ、アミンの有機鎖としては飽和、不飽和の直鎖状、分岐性の鎖状アルキル基、環状のもの、芳香環を有するもの、複素環を有するものなど特に制限はない。さらにまた、沃素含有化合物としては、前記の如き塩の形態をなすものではなく、沃素と臭素、塩素などのハロゲン化合物など共有結合によつて結合されているものなども用い

(7)

で塩素、臭素、炭化水素基などを含んでいても差支えない。また、特定官能基の結合は重合体側鎖に結合している態様が好適であるが、パーフルオロカーボン系の主鎖にパーフルオロカーボン系の側鎖を形成した側鎖の末端に官能基を結合させると好適である。更に、特定官能基はエーテル結合、チオエーテル結合を介してあるいは含フッ素アルキレン基を介して結合しているものであつても良い。

第一の含フッ素重合体の好適な具体例としては、次の如きが例示され得る。即ち、



で表わされる重合体である。

本発明においては、第一の含フッ素重合体を溶媒中で膨潤させ、パーオキシドの存在下に沃素と反応させるが、特に好適な実施態様である。かかる溶媒としては、1,1,2-トリフルオロ-

(9)

られ得る。

本発明において、第一の含フッ素重合体は官能基として $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 基及び/又は $>\text{CFCO}_2\text{H}$ 基を有することが重要である。該官能基の含有量は特に限定する理由はなく、含フッ素重合体中に均一又は不均一に分布結合していてもよい。そして、第一の含フッ素重合体の形態は、粒状、粉末状、塊状、膜やフィルムなどの成形物であつても良く特に限定されない。即ち、本発明の反応前に第一の含フッ素重合体を膜状物に成形してあつても良く、勿論、第二の含フッ素重合体にしてから成形しても良い。また、膜状物などの場合、官能基が一方あるいは両方の表層部に偏在していてもよい。第一の含フッ素重合体は、前記特定の官能基以外の官能基などを含有していても良い。また、第一の含フッ素重合体は、目的に応じて適宜含フッ素量のものが選定され得るが、耐熱性、耐薬品性、耐酸性、耐酸化性などの観点からパーフルオロカーボン系のものが好適である。勿論、目的とする第二の含フッ素重合体の用途などに応じて、実用範囲

(8)

1,2,2-トリクロロエタンの如き含フッ素溶剤が好適であり、含フッ素重合体1g当り溶媒10~20g程度が採用され得るものである。反応温度80~150℃、好ましくは100~130℃程度が採用され得る。反応時間は限定がなく、通常は2~6時間程度で充分である。パーオキシドとしては、ベンゾイルパーオキシド、第3級ブチルパーオキシイソプロピルカーボナート(BPICO)、などが例示され、第一の含フッ素重合体中の $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 又は $>\text{CFCO}_2\text{H}$ 基の1モル当り0.1~3モル程度、好ましくは1.2~1.5モル程度が採用される。かかる反応モル比は、目的生成物の態様などに応じて適宜変更可能である。また沃素は、用いたパーオキシドに対して、0.5~3倍モル、好ましくは1.2~2.2倍モル程度の範囲から選定され得る。

本発明で得られる沃素を有する第二の含フッ素重合体は、各種分野で種々の用途に採用可能である。例えば、スルホン酸基あるいはホスホン酸基の如きイオン交換基の導入を行い、イオ

(10)

ン交換樹脂あるいはイオン交換膜として用いることが出来る。また炭素のラジカル架橋性を利用して、フッ素系エラストマーの架橋部位として、用いることが出来る。

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、以下の説明によつて本発明が何ら限定されるものでないことは勿論である。

実施例 1

テトラフルオロエチレンとメチル-4-(1,1,2-トリフルオロビニロキシ)-パーフルオロブタノエート ($\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_3)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$) の共重合体(数平均分子量約50万)を加水分解してカルボン酸型に変換させた。カルボン酸型官能基容量は1.42ミリ当量/グラム乾燥樹脂であつた。このカルボン酸型樹脂70.4gをオートクレーブ中、860gの1,1,2-トリフルオロ-1,1,2,2-テトラクロロエタン(R-113)に懸濁させ、100°Cに1時間加熱し完全に膨潤させた。冷却後、75.0g(290ミリモルの炭素と3.58g(148ミリモル)のベンゾ

(11)

炭素と70.4g(40ミリモル)の第3級ブチルパーオキシイソプロピルカーボナート(BPIC)を加え、よく攪拌しながら、120°Cに1時間、135°Cに2時間保つた。

冷却後、樹脂を濾別し、ついでアセトン-メタノール混合溶媒、最後にメタノールで洗浄した。80°Cで16時間減圧乾燥し、23gの乾燥ポリマーを得た。赤外吸収スペクトルにおいて760 cm^{-1} に $-\text{CF}_2\text{I}$ に基づく特性吸収を示した。元素分析の結果、樹脂1g当たり、1.08ミリ当量の炭素を含有していることが判つた。

実施例 3

アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として65°Cにおいて四弗化エチレンと $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_3)_3\text{COOCH}_3$ 及び $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CFO}(\text{CF}_3)_3\text{COOCH}_3$ (仕込比率80/20)をバルク系で共重合させてイオン交換容量1.37ミリ当量/gポリマーでTQが210°Cの共重合体を得た。該共重合体を210°Cで

(13)

イルパーオキシドを加え、良く攪拌しながら100°Cに3時間、120°Cに2時間保持した。冷却後、樹脂を濾別し、ついでR-113/アセトン/メタノールの混合溶媒で、最後にメタノールで洗浄した。80°Cで16時間減圧乾燥し、80gの乾燥ポリマーを得た。このポリマーの赤外吸収スペクトルをとつた処、カルボン酸基に基づく1780 cm^{-1} の吸収は消失し、760 cm^{-1} に $-\text{CF}_2\text{I}$ 基に基づく吸収を示した。元素分析の結果、乾燥樹脂1g当たり1.25ミリ当量の炭素が含まれていた。これらのことから、ほぼ定量的にカルボン酸から炭化物への変換が起つていることが判つた。

実施例 2

イオン交換容量1.28ミリ当量/グラム樹脂を有するカルボン酸型パーフルオロポリマー20gをオートクレーブ中、430gの1,2-ジフルオロ-1,1,2,2-テトラクロロエタンに懸濁させ、100°Cに1時間加熱し、完全に膨潤させた。冷却後21.3g(84ミリモル)の

(12)

プレス成形し厚さ300 μ のフィルムを得た。該フィルムを2枚貼り合わせて、ポリテトラフルオロエチレン製のパッキングで周辺をシールした後、2.5wt%苛性ソーダ溶液に90°Cで1時間ついで濃塩酸に90°Cで1時間浸漬した。

ついで充分水洗し乾燥させた後、1,2-ジフルオロ-1,1,2,2-テトラクロロエタンに浸漬し90°Cに1時間加熱して、表面をよく膨潤させた。冷却後、ヨウ素とベンゾイルパーオキシドを加え、反応系を100°Cに5時間保つた。フィルムをメタノールでよく洗浄し乾燥した膜表面の赤外吸収スペクトルからカルボン酸基が760 cm^{-1} の CF_2I 基に変換されていることがわかつた。

用途例 1

実施例1で得られた $-\text{CF}_2\text{I}$ 基を含有するベンダント側鎖を有するパーフルオロ重合体20gを1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリクロロエタン300mlに懸濁させ、テトラエチルピロホスファイト21.7g及び第3級ブチルパー

(14)

オキシド 4.1 g を加え、オートクレーブ中
 100°C に 2 時間、120°C に 3 時間加熱撹拌
 した。得られた重合体の懸濁液を、窒素気流下
 に 0°C に冷却し、11.34 g の第 3 級ブチルヒ
 ドロパーオキシドを含むメタノール溶液 50 ml
 で酸化処理した。重合体を濾別し、メタノール
 で洗浄したのち減圧乾燥した。ついで、この重
 合体を 1N 塩酸 50 ml 中で加熱還流し、重合体
 を濾別、洗浄、乾燥して、19.8 g の乾燥重合
 体を得た。元素分析ならびに滴定によるホスホ

ン酸基 ($\text{CF}_3\text{P}(\text{OH})_2$) の含量は 0.81 ミリ当量/
 グラム乾燥樹脂であつた。この樹脂の赤外吸収
 スペクトルをとつたところ 1280 ~ 1100
 cm^{-1} に $\text{P}=\text{O}$ ならびに CF_3 に基づく強い吸収が
 観察された。

用途例 2

実施例 3 で得られたフィルムを $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ の
 テトラヒドロフラン溶液中に浸漬し -70°C に
 5 時間 -40°C に 2 時間放置した。再び -70

(15)

特開昭 56-72002(5)
 ° に冷却した後、過剰の SO_2Cl_2 を加え、24 時
 間かけて -70°C から室温まで戻した。膜を取
 り出し希塩酸ついで水洗した後、貼り合わせた
 膜を分離し、25 wt% 苛性ソーダ溶液に 90°C
 で 16 時間浸漬した。該膜の両表面の赤外吸収
 スペクトルから処理を施した面は $-\text{SO}_3\text{Na}$ であ
 り、他方の面は $-\text{COONa}$ であることが確認され
 た。

代理人 内 田 明
 代理人 萩 原 亮 一

(16)